

87-051068/08 E36 J01 HOLT/ 13.08.85 HOLTER H 13.08.85-DE-528971 (19.02.87) A62d-03 B01d-53/34 Simultaneous desulphurisation and denitrification of flue gas - with recovery of sulphur dioxide rich gas suitable for liquefaction or sulphur or acid mfr. C87-021254	E(5-L2A, 11-Q1, 31-F1A, 31-H2) J(1-E2A1, 1-E2A2)
<p>In the simultaneous sepn. of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from flue gases, with simultaneous recovery of SO<sub>2</sub>-rich gas, the crude gas entering the prescrubber is scrubbed, with circulation acidic wash liquor with pH 1.5-2.5, cooled and freed from HCl, HF and dust. It then enters the simultaneous scrubber, where it is scrubbed with circulating Fe-II chelate soln. for absorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> at pH 3-10, pref. 4.2-7.5, before discharge.</p> <p>The scrubbing soln. is circulated through pipes, a gravity separator and scrubber with a pump and a side stream is passed to a desorber operating with steam to release the SO<sub>2</sub> bound as hydrogen sulphite by adding the required amt. of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The SO<sub>2</sub> is then recycled to the scrubber, using the purified gas as carrier.</p> <p>The liquor with low sulphite content is adjusted to pH 12-12.5 with Ca(OH)<sub>2</sub> and the solids formed, e.g.</p>	<p>CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe(OH)<sub>3</sub> and CaSO<sub>3</sub>.½H<sub>2</sub>O, are sepd. from the liquor contg. NaOH and passed to a reduction vessel. The SO<sub>2</sub>-rich gas from the desorber is passed into this vessel to reduce the Fe-III to Fe-II and acid, pref. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, can be added as required. The excess of SO<sub>2</sub> is used as liquid gas or in S or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prodn.. The liquor contg. CaSO<sub>4</sub> and FeSO<sub>4</sub> is pumped to a mixing vessel and treated with alkaline filtrate from the drying stage, again giving a Fe-II chelate soln. of pH 6-6.5, which is pumped to the gravity separator.</p> <p>The separator is also supplied with the excess of alkaline soln., excess water from the absorber, reducing agent, fresh FeSO<sub>4</sub> and EDTA and the filtrate from dehydration of CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.</p> <p>The dehydrated CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O is passed to a melt chamber of cracking plant and the SO<sub>2</sub> and CaO formed are used in the process. Salting out (of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or S + N salts) is avoided by passing some of the process water to crystallisation and using the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for conversion to NaOH and CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O or for NaOH prodn. by reaction with Ca(OH)<sub>2</sub>. The residue from evapn. to dryness is added to the CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O for decomposition.</p>

DE3528971-A+

## DERWENT PUBLICATIONS LTD.

### USE/ADVANTAGES

The process has technical and cost advantages and used less reducing agent than usual.

### PREFERRED CONDITIONS

Redn. of Fe-III to Fe-II can be carried out simply by introducing SO<sub>2</sub>-rich gas, without adding H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (4pp016RBII DwgNo0/1).

DE3528971-A

## DERWENT PUBLICATIONS LTD.



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 35 28 971.6  
②② Anmeldetag: 13. 8. 85  
③④ Offenlegungstag: 19. 2. 87

DE 3528971 A1

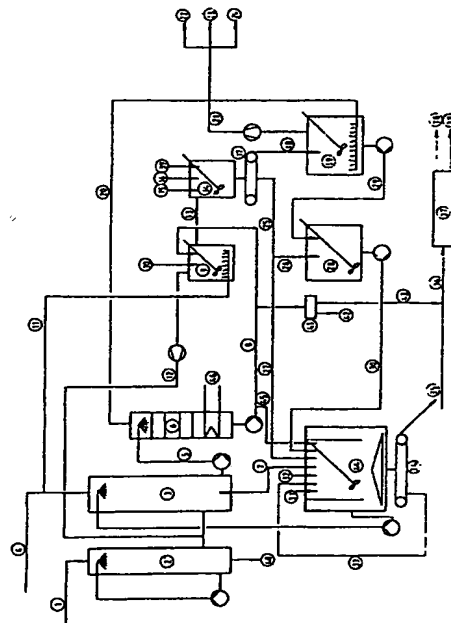
⑦① Anmelder:  
Hölter, Heinz, Dipl.-Ing., 4390 Gladbeck, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Spalthoff, A., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4300 Essen

⑦② Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden  
  
⑤⑤ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:  
DE-OS 25 54 584  
DE-OS 24 60 231

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur simultanen  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas

Es ist bekannt,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  aus Verbrennungsabgasen durch Einsatz einer Naß-Kreislaufwäsche, deren Waschwasser Eisen-II-EDTA, Eisen-II-NTA-Komplex oder ähnliche Komplexe enthält, zu reinigen. Zur Erhaltung des Eisen-II-Komplexes innerhalb der Waschlösung werden Reduktionsmittel zugesetzt, um das durch den Sauerstoff der Verbrennungsabgase von Eisen-II zu Eisen-III im Chelatkomplex oxidierte Eisen wieder zu reduzieren und somit den Einsatz an teuren Reduktionsmitteln zu minimieren. Um die simultane  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ -Entfernung bei gleichzeitiger Erzeugung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas in kostengünstiger Weise bei geringem Reduktionsmittel- und Betriebsmittelverbrauch durchzuführen zu können wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, zur Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach dem  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ -Simultanwäscher (3) einen Desorber (6) sowie einen Desorber (9) einzusetzen, wobei der Desorber (9) als Trägergas mit einer Teilmenge Reingas nach dem Wäscher (3) und Schwefelsäurezusatz betrieben wird, die Fe-III-Reduktion mit  $\text{SO}_2$ -Reichgas erfolgt und zur Deckung einer evtl.  $\text{SO}_2$ -Fehlmenge die Fehlmenge an  $\text{SO}_2$  über die Spaltung von erzeugtem Gips oder Fremdgips in einer Schmelzkammer oder einem Spaltofen erzeugt wird.



DE 3528971 A1

## Anspruch 1

Verfahren zur simultanen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach beiliegender Zeichnung **dadurch gekennzeichnet**, daß im Vorwäscher (2) das eintretende Rohgas (1) mit im Kreislauf geführtem sauren Waschwasser pH 1,5–2,5 gewaschen wird und abgekühlt und von Chlor- und Fluorwasserstoffsäure sowie Staub befreit in den Simultanwäscher (3) eintritt. In diesem Wäscher wird das Gas mit einer im Kreislauf geführten Eisen-II-Chelatlösung gewaschen. Die Rauchgaswäsche zur Absorption von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  kann in einem pH-Bereich von pH 3–10 vorzugsweise pH 4,2–7,5 durchgeführt werden. Das Reingas verläßt über die Leitung (4) von Schadstoffen befreit den Wäscher (3).

Die Waschlösung wird über die Leitung (7), den Schwerkraftabscheider (44) und Wäscher (3) mittels einer Pumpe im Kreislauf gefahren. Eine Teilmenge dieses Waschkreislaufes wird über die Leitung (5) einem mit Dampf (45) betriebenen Desorber (6) zugeführt, um das als Hydrogensulfid gebundene Schwefeldioxid freizusetzen. Von dem Wasserablauf aus dem Desorber (6) wird eine Teilmenge über die Leitung (8) in den Desorber (9) geleitet. In dem Desorber (9) wird durch Eingabe von Schwefelsäure (10) die Freisetzung von Schwefeldioxid aus der Natriumsulfidmenge der Teilwaschwassermenge bewirkt. Durch weitere Einleitung von Reingas (4) als Trägergas für  $\text{SO}_2$  über Leitung (11) in den Desorber (9) wird das freigesetzte Schwefeldioxid über Leitung (12) mittels Gebläse in die Leitung vor Wäscher (3) wieder eingeführt. Die so behandelte sulfidarme Teilwassermenge tritt über die Leitung (13) in den Fällbehälter (14) ein und durch Zugabe von Kalkhydrat wird die Wassermenge auf einen pH-Wert von 12–12,5 gebracht. Die dabei in einer Suspension anfallenden Feststoffe (18) wie  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  werden über eine Entwässerungsstation (17) von der Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit getrennt und einem Reduktionsbehälter (19) zugeführt.

In diesem Behälter (19) wird das  $\text{SO}_2$ -Reichgas aus dem Desorber (6) über die Leitung (20) eingeleitet, um das Fe-III zu Fe-II zu reduzieren. Außerdem kann je nach Bedarf Säure zugeleitet werden, vorzugsweise Schwefelsäure. Der Überschuß an Schwefeldioxid wird über die Leitung (21) als Reichgas einer Verwertung als Flüssiggas (22), elementaren Schwefel (23) oder Schwefelsäure (24) zugeführt. Die Calciumsulfat und Eisen-II-Sulfat enthaltende Flüssigkeit wird über die Leitung (29) in einen Mischbehälter (28) gepumpt und unter Zuführung von alkalischem Filtrat aus der Entwässerungsstufe (17) über die Leitungen (25) und (26) wird wieder eine Eisen-II-Chelatlösung von pH 6–6,5 hergestellt und über die Leitung (30) in den Schwerkraftabscheider (44) gepumpt.

Der Überschuß an alkalischer Lösung wird über die Leitung (27) gleichfalls in den Schwerkraftabscheider (44) geleitet. Weiterhin werden dem Schwerkraftabscheider (44) über die Leitung (45) die Wasserüberschußmenge aus dem Absorber (6), über (32) das Reduktionsmittel, über (31) frisches Eisen-

II-Sulfat und EDTA und über die Leitung (33) das Filtrat aus der Gipsentwässerung zugeführt.

Über eine Entwässerung (34) wird der Gips (35) aus dem Abscheider (44) über eine Transportanlage (36) einer Schmelzkammer oder Spaltanlage (37) zugeführt, um das freigesetzte Schwefeldioxid (38) dem Wäscher (3) und den Rückstand  $\text{CaO}$  (39) wieder bei (39) dem Fällbehälter (14) zuzuführen. Zur Verhinderung von Aufsalzungen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{S} + \text{N}$ -Salze) wird eine Teilmenge Wasser aus dem Strom (8) oder auch aus dem Strom (5) nach dem Desorber (6) entnommen und einer Kristallisation (41) zugeführt, wobei das anfallende Natriumsulfat (42) dem Fällbehälter (14) zur Umsetzung in  $\text{NaOH}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder einer separaten Fällstufe zur Herstellung von  $\text{NaOH}$  mittels Umfällung mit Kalkhydrat zugeführt wird. Der Eindampfungsrückstand (43) wird gemeinsam mit dem Gips über die Transportanlage (36) der Schmelzkammer oder einer Spaltanlage zugeführt.

## Anspruch 2

Verfahren zur simultanen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Fällstufe (14) ein Desorber (9) vorgeschaltet ist, der mittels Schwefelsäure bei einer Temperatur entsprechend dem Desorber (6) Ablauf aus Alkalisulfiten das Schwefeldioxid freisetzt und als Trägergas das Reingas nach dem Wäscher (3) in den Desorber (9) eingeleitet und nach Austritt Desorber (9) der Rauchgasleitung vor dem Wäscher (3) wieder zugeführt wird.

## Anspruch 3

Verfahren zur simultanen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach Anspruch 1 und 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktion von Fe-III zu Fe-II ohne Schwefelsäurezusatz nur durch  $\text{SO}_2$ -Reichgaseinleitung durchgeführt wird.

## Anspruch 4

Verfahren zur simultanen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach Anspruch 1–3 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Waschwasserkreislauf für die simultane  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ -Wäsche über die Leitung (7), den Schwerkraftabscheider (44) und Wäscher (3) erfolgt.

## Anspruch 5

Verfahren zur simultanen  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$ -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach Anspruch 1–4 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schwerkraftabscheider (44) neben der Feststoffeindickung auch als Vorratsbehälter für die Eisen-II-Chelatwaschlösung eingesetzt ist.

## Anspruch 6

Verfahren zur simultanen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach Anspruch 1–5 **dadurch gekennzeichnet**, daß für eine Teilstromwassermenge nach dem Absorber (6) eine Kristallisations- und Eindampfanlage geschaltet ist, um die Temperatur der Wassermenge nach dem Desorber (6) durch den Dampfzusatz zu nutzen, das gewonnene Natriumsulfat (42) dem Fällbehälter (14) oder einem separaten Fällbehälter zur Erzeugung von  $\text{NaOH}$  über die Umsetzung mit Kalkhydrat zuzusetzen und den Eindampfungsrest (43) gemeinsam

mit dem Gips über eine Transportanlage einer Schmelzkammer oder Spaltanlage (37) zuzuführen, das freigesetzte  $\text{SO}_2$  vor dem Wäscher (3) und den Feststoff  $\text{CaO}$  dem Fällbehälter zuzusetzen.

#### Beschreibung

Es ist bekannt,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  aus Verbrennungsgasen durch Einsatz einer Naß-Kreislaufwäsche, deren Waschwasser Eisen-II-EDTA, Eisen-II-NTA-Komplex oder ähnliche Komplexe enthält, zu reinigen.

Zur Erhaltung des Eisen-II-Komplexes innerhalb der Waschlösung werden Reduktionsmittel, vorzugsweise Natriumdithionit zugesetzt oder spezielle Waschwasseraufbereitungen im Bypass betrieben, um das durch den Sauerstoff der Verbrennungsabgase von Eisen-II zu Eisen-III im Chelatkomplex oxidierte Eisen wieder zu reduzieren und somit den Einsatz an teuren Reduktionsmitteln zu minimieren.

Es ist weiterhin bekannt, daß die  $\text{NO}_x$ -Umsetzungsrate in elementaren Stickstoff mit hohem Wirkungsgrad dann abläuft, wenn die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Abgas vorzugsweise zwei- und mehrfach höher gegenüber dem  $\text{NO}_x$ -Gehalt vorliegt.

Es wurde gefunden, daß durch das nachstehend beschriebene Verfahren die simultane  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ -Entfernung bei gleichzeitiger Erzeugung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas technisch und kostengünstig mit modifizierter Waschwasseraufbereitung bei geringem Reduktionsmittel- und Betriebsmittelverbrauch erfolgreich durchgeführt werden kann.

Für die simultane  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ -Naßwäsche mit integrierter Waschwasseraufbereitung wird erfindungsgemäß nachfolgend beschriebenes Verfahren entsprechend beiliegender Zeichnung eingesetzt:

Im Vorwäscher (2) wird das eintretende Rohgas (1) mit im Kreislauf geführten sauren Waschwasser pH 1,5–2,5 gewaschen und tritt abgekühlt und von Chlor- und Fluorwassersäure sowie Staub befreit in den Simultanwäscher (3) ein. In diesem Wäscher wird das Gas mit einer im Kreislauf geführten Eisen-II-Chelatlösung gewaschen. Die Rauchgaswäsche zur Absorption von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  kann in einem pH-Bereich von pH 3–10 vorzugsweise pH 4,2–7,5 durchgeführt werden. Das Reingas verläßt über die Leitung (4), von Schadstoffen befreit, den Wäscher (3).

Die Waschlösung wird über die Leitung (7), den Schwerkraftabscheider (44) und Wäscher (3) mittels einer Pumpe im Kreislauf gefahren. Eine Teilmenge dieses Waschkreislaufes wird über die Leitung (5) einem mit Dampf (45) betriebenen Desorber (6) zugeführt, um das als Hydrogensulfit gebundene Schwefeldioxid freizusetzen. Von dem Wasserablauf aus dem Desorber (6) wird eine Teilmenge über die Leitung (8) in den Desorber (9) geleitet. In dem Desorber (9) wird durch Eingabe von Schwefelsäure (10) die Freisetzung von Schwefeldioxid aus der Natriumsulfitmenge der Teilwaschwassermenge bewirkt. Durch weitere Einleitung von Reingas (4) als Trägergas für  $\text{SO}_2$  über Leitung (11) in den Desorber (9) wird das freigesetzte Schwefeldioxid über Leitung (12) mittels Gebläse in die Leitung vor Wäscher (3) wieder eingeführt.

Die so behandelte sulfitarmer Teilwassermenge tritt über die Leitung (13) in den Fällbehälter (14) ein und durch Zugabe von Kalkhydrat wird die Wassermenge auf einen pH-Wert von 12–12,5 gebracht. Die dabei in einer Suspension anfallenden Feststoffe (18) wie  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

werden über eine Entwässerungsstation (17) von der Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit getrennt und einem Reduktionsbehälter (19) zugeführt. In diesem Behälter (19) wird das  $\text{SO}_2$ -Reichgas aus dem Desorber (6) über die Leitung (20) eingeleitet, um das  $\text{FeIII}$  zu  $\text{FeII}$  zu reduzieren. Außerdem kann je nach Bedarf Säure zugesetzt werden vorzugsweise Schwefelsäure.

Der Überschuß an Schwefeldioxid wird über die Leitung (21) als Reichgas einer Verwertung als Flüssiggas (22), elementaren Schwefel (23) oder Schwefelsäure (24) zugeführt. Die Calciumsulfat und Eisen-II-sulfat enthaltende Flüssigkeit wird über die Leitung (29) in einen Mischbehälter (28) gepumpt, und unter Zuführung von alkalischem Filtrat aus der Entwässerungsstufe (17) über die Leitungen (25) und (26) wird wieder eine Eisen-II-Chelatlösung von pH 6–6,5 hergestellt und über die Leitung (30) in den Schwerkraftabscheider (44) gepumpt.

Der Überschuß an alkalischer Lösung wird über die Leitung (27) gleichfalls in den Schwerkraftabscheider (44) geleitet. Weiterhin werden dem Schwerkraftabscheider (44) über die Leitung (45) die Wasserüberschußmenge aus dem Absorber (6), über (32) das Reduktionsmittel, über (31) frisches Eisen-II-Sulfat und EDTA und über die Leitung (33) das Filtrat aus der Gipsentwässerung zugeführt.

Über eine Entwässerung (34) wird der Gips (35) aus dem Abscheider (44) über eine Transportanlage (36) einer Schmelzkammer oder Spaltanlage (37) zugeführt, um das freigesetzte Schwefeldioxid (38) dem Wäscher (3) und den Rückstand  $\text{CaO}$  (39) wieder bei (39) dem Fällbehälter (14) zuzuführen.

Zur Verhinderung von Aufsalzungen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{S} + \text{N}$ -Salze) wird eine Teilmenge Wasser aus dem Strom (8) oder auch aus dem Strom (5) nach dem Desorber (6) entnommen und einer Kristallisation (41) zugeführt, wobei das anfallende Natriumsulfat (42) dem Fällbehälter (14) zur Umsetzung in  $\text{NaOH}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder einer separaten Fällstufe zur Herstellung von  $\text{NaOH}$  mittels Umfällung mit Kalkhydrat zugeführt wird. Der Eindampfungsrückstand (43) wird gemeinsam mit dem Gips über die Transportanlage (36) der Schmelzkammer oder einer Spaltanlage zugeführt.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die vorstehend im einzelnen dargestellten und beschriebenen Ausbildungsformen beschränkt, sondern es sind zahlreiche Abänderungen möglich, ohne jedoch von dem Grundgedanken abzuweichen, zur Gewinnung von  $\text{SO}_2$ -Reichgas nach dem  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ -Simultanwäscher (3) einen Desorber (6) und Desorber (9) einzusetzen, wobei der Desorber (9) als Trägergas mit einer Teilmenge Reingas nach dem Wäscher (3) und Schwefelsäurezusatz betrieben wird, die Fe-III-Reduktion mit  $\text{SO}_2$ -Reichgas betrieben wird und zur Deckung einer evtl.  $\text{SO}_2$ -Fehlmenge die Fehlmenge an  $\text{SO}_2$  über die Spaltung von erzeugtem Gips oder Fremdgips in einer Schmelzkammer oder einem Spaltofen erzeugt wird.

3528971

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

35 28 971  
B 01 D 53/34  
13. August 1985  
19. Februar 1987

